

Chemie an, mit und in Fullerenen

Jansen, Martin

Veröffentlicht in:
Jahrbuch 2002 der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft, S.115-119



J. Cramer Verlag, Braunschweig

M. JANSEN, Stuttgart

Chemie an, mit und in Fullerenen

Es gibt nur wenige wissenschaftliche Ereignisse der jüngeren Vergangenheit, die über die Fächergrenzen hinweg ähnliche begeisterte Aktivität ausgelöst haben wie die Entdeckung gleich einer ganzen Familie neuer Modifikationen des Elementes Kohlenstoff, der Fullerene. Diese folgenreiche Entdeckung war nun keineswegs das Ergebnis darauf abzielender Forschung. Sie deshalb als zufällig anzusehen, wäre allerdings ebenfalls nicht gerechtfertigt. Am zutreffendsten wird der Sachverhalt durch den englischen Ausdruck „by serendipity“ (etwa: durch Glück begünstigter Spürsinn) getroffen. Eine Schlüsselrolle spielte hierbei die Astronomie. Eines ihrer aktuellen Themen ist die Erforschung interstellarer Materie. Insbesondere der dort nachgewiesene Kohlenstoff gibt Rätsel auf. Vor allem blieb ungeklärt, in welcher Form er vorliegt. Die Arbeitskreise um H.W. Kroto und R. Smalley simulierten die Weltraumbedingungen im Labor und verdampften Kohlenstoff. Überraschenderweise wiesen bestimmte Clustergrößen im Massenspektrum stark erhöhte Signalintensitäten auf, insbesondere ragte die einer Anzahl von 60 Kohlenstoffatomen entsprechende heraus. Zunächst ohne experimentellen Beweis wurde als Struktur ein käfigartiges Molekül formuliert, das einem gekappten Ikosaeder entspricht. Dieses zuerst zugeordnete C_{60} war aber nur die Spitze des Eisbergs. Daneben existiert eine ganze Serie molekularer Kohlenstoffallotrope, die dem gleichen Bauprinzip (Polygone aus zwölf Fünf- und beliebig vielen Sechsecken) gehorchend nur andere Anzahlen von Kohlenstoffatomen enthalten. Bis dahin waren nur unwägbar kleine Mengen dieser neuen allotropen Kohlenstoffformen zugänglich. Der Durchbruch gelang einige Jahre später W. Krätschmer und seinen Kooperationspartnern, die ein Verfahren zur Darstellung von Fullerenen in präparativen Mengen vorstellten. Damit erst war die Tür aufgestoßen zur Erforschung von Chemie und Physik dieser bis heute faszinierenden Stoffklasse.

Neben der den Betrachter unmittelbar ansprechenden Ästhetik der Fullerenmoleküle gibt es zahlreiche Aspekte, die die mit dem Aufbau der Materie befassten Wissenschaften herausfordern. Im Vordergrund steht dabei ohne Zweifel die Frage, wie es möglich ist, dass unter den extrem hohen Temperaturen im Lichtbogen (in der Größenordnung von 6000 K) sich Kohlenstoffatome zu einer derart hochsymmetrischen Anordnung zusammenfinden. Man kann sich kaum vorstellen, dass die ordnenden, strukturschaffenden Einflüsse (Bindungsenergie, Enthalpie) die Unordnung schaffenden Effekte (Temperaturbewegung, Entropie) unter den genannten Temperaturbedingungen überkompensieren. So

* Vortrag im Rahmen des wissenschaftlichen Kolloquiums anlässlich der Verleihung der Carl-Friedrich-Gauß-Medaille am 21. Juni 2003 an Prof. Dr. rer.nat. Wolfgang Krätschmer.

erscheint der spontane Aufbau von C_{60} aus Bruchstücken C_1 bis etwa C_5 , der natürlich in vielen Einzelschritten erfolgt und der in Konkurrenz mit Zerfallsschritten ablaufen muß, ohne andere organisierende „Einflüsse“ kaum vorstellbar. Als eine denkbare Art der „Präorganisation“ unter den gegebenen Verhältnissen erscheint eine Ausrichtung von Kohlenstoffpartikeln oder -ketten im elektrostatischen Feld zwischen den beiden Kohlelektroden. Eine einfache Möglichkeit der Prüfung, ob elektrostatische Felder eine unabdingbare Voraussetzung für die Entstehung von Fullerenen sind, besteht in der Ausarbeitung eines alternativen, lichtbogenfreien Verfahrens. Weitere Motive hierfür liegen in einer gegenüber dem Lichtbogenverfahren besseren Kontrolle der Temperatur und einfacheren Variation des Kühlgases – beides Optionen, die für eine Optimierung des Herstellungsverfahrens bedeutsam sind, sei es im Hinblick auf eine hohe Fullerenausbeute generell oder – ein Fernziel – an einem bestimmten höheren Fulleren.

Das von uns ausgearbeitete neue Darstellungsverfahren beruht auf dem Verdampfen von Graphit durch induktives Erhitzen. Die Anlage gestattet eine präzise (pyrometrische) Temperaturmessung und -regelung direkt am verdampfenden Graphitwerkstück sowie den Einsatz verschiedener strömender und stehender Kühlgase und deren Rückgewinnung. Eine Option, die für die Gewinnung endohedraaler Fullerene eine besondere Bedeutung erlangt hat, ist die einfache und kontrollierte Ausführung von Experimenten zur simultanen Verdampfung von Kohlenstoff und verschiedenen Metallen oder Nichtmetallen.

Das Herzstück der Anlage, die als Prinzipskizze in Abb. 1 dargestellt ist, besteht aus der HF-Sendespule und dem aufnehmenden, meist zylinderförmig ausgebildeten Graphitbauteil, das von der Atmosphäre durch ein heliumdurchspültes Rohr aus Quarzglas isoliert ist. Im Bereich der Heizzone und der Niederschlagsflächen des fullerenhaltigen Rußes ist der Quarzglasmantel wassergekühlt. Eine unverzichtbare Komponente stellt ein Schutzrohr aus pyrolytischem Bornitrid dar, das als Hitzeschild zwischen aufgeheiztem Graphit und gekühltem Quarzglasrohr (Temperaturgradient: ca. 3000 K/cm) eingebracht wird.

Welch einen faszinierenden Reichtum an Formen und Phänomenen die neue Klasse der Kohlenstoffallotrope bietet, wird allein schon bei der Auflistung möglicher Käfiggrößen und ihrer Isomere deutlich. Selbst wenn man sich auf die stabilsten Vertreter beschränkt, in denen die Fünfecke der Polygone vollständig von Sechsecken umgeben sein sollen, geht die Zahl der möglichen Spezies in die Tausende (Abb. 2). Jede einzelne Spezies weist ein jeweils charakteristisches Spektrum chemischer und physikalischer Eigenschaften auf, die es zu erforschen gibt: hier liegt ein Betätigungsfeld, das noch Generationen von Wissenschaftlern beschäftigen wird.

Die Optionen für eine chemische Derivatisierung der Fullerene kann man in drei Gruppen einteilen. Einerseits kann die Veränderung an der Außenwand (exohedral), andererseits im Inneren (endohedral) vorgenommen werden, und schließlich läßt sich Kohlenstoff im Käfig durch andere (hetero) Elemente substituieren.

Wir haben alle drei Optionen genutzt und beispielsweise die Phosphafullerene $C_{59}P$ oder $C_{69}P$ im Hochfrequenzofen hergestellt und massenspektroskopisch identifiziert. Die Schwerpunkte unserer Aktivitäten liegen allerdings auf der exohedraalen und endohedraalen Modifizierung. Insbesondere nutzen wir die Stärken unserer Anlage für den Einschluß relativ niedrig siedender Metalle in die Kohlenstoffkäfige. Beispielsweise gelang die Her-

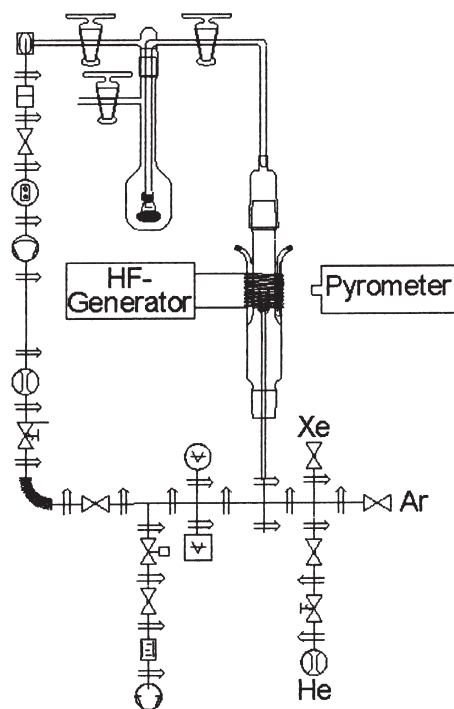


Abb. 1: Aufbau Hochfrequenz-Ofen

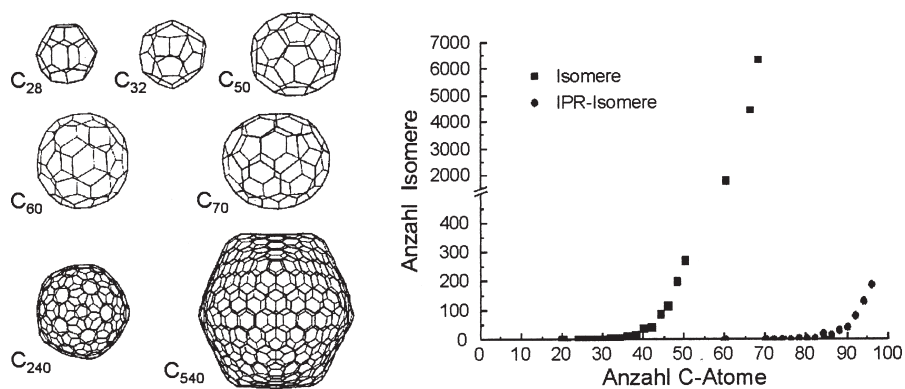
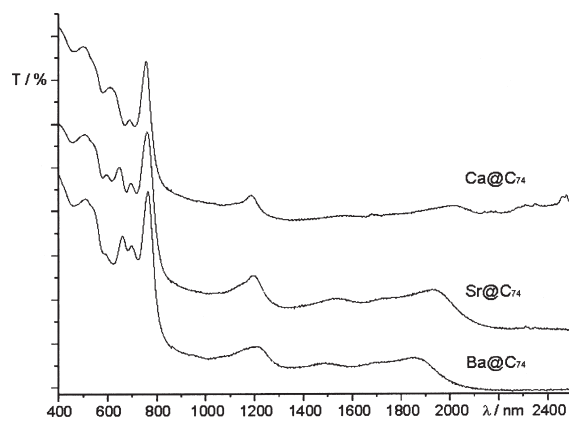
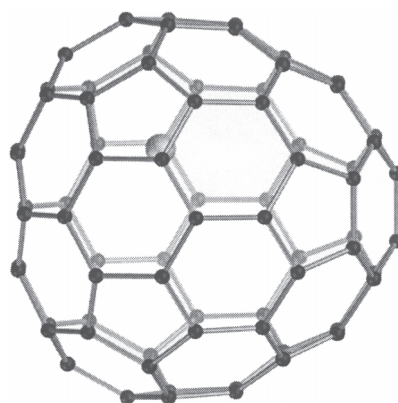
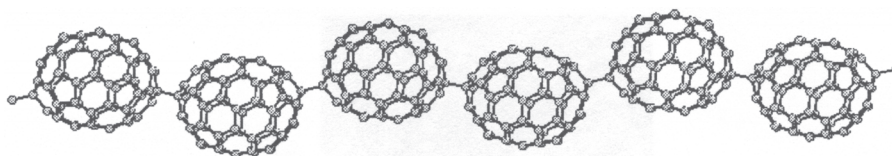


Abbildung 2: Familie der Fullerene

Abb. 3: VIS-NIR von M@C_{74} ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)Abbildung 4: Molekulardynamische Modellierung von Ba@C_{74} Abbildung 5: Fulleren-Kette in $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_8]\text{C}_{70} \times 3\text{NH}_3$

stellung und chromatographische Abtrennung von Ca@C_{74} , Sr@C_{74} und Ba@C_{74} in wägbaren Mengen, so dass eine spektroskopische Charakterisierung (Abb. 3) gelang und Versuche zur Züchtung von Kristallen anlaufen konnten. Das Ergebnis einer molekular-dynamischen Modellierung ist in Abb. 4 wiedergegeben.

Der hohe Entartungsgrad der Grenzorbitale, eine Folge der hohen Symmetrie der meisten Fullerene, sollte nach dem Jahn-Teller-Theorem zu Verzerrungen führen, sobald Elektronen hinzugefügt oder entfernt werden. Diese Vorhersage konnte bisher nicht experimentell überprüft werden, weil die Strukturbestimmungen mit Beugungsmethoden wegen der starken Neigung der Fullereineinheiten zur Fehlordnung im Kristall nicht die erforderliche Genauigkeit ergaben. Uns sind nun über den Weg der Kristallzüchtung bei tiefen Temperaturen erstmals präzise Strukturbestimmungen gelungen. Im Gegensatz zu den in der Literatur vertretenen Erwartungen, dass die Käfige eine globale Verzerrung erfahren, sind die Deformationen danach lokaler Art, also in bestimmten C-C-Bindungen lokalisiert. Im Falle der Reduktion von C_{70} erhielten wir überraschenderweise ein lineares Polymer (Abb. 5), wobei auch hier die Triebkraft für die Polymerisation in den lokalen Bindungsverzerrungen bis hin zu einem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom besteht, über das die intermolekulare Verknüpfung erfolgt.

Diese wenigen Beispiele belegen das oben schon erwähnte enorme Entwicklungspotenzial der Fullerene und ihre Bedeutung über die Grundlagenforschung hinaus. Insbesondere über die endohedralen (metallzentrierten) Fullerene kann gewissermaßen eine Vervielfältigung des Periodensystems der Elemente erreicht werden. Mit den Pseudoatomen (elementzentrierte Fullerene), die Durchmesser im Bereich von 1 nm aufweisen, ist dann eine Chemie möglich, die den Namen „Nanochemie“ wirklich verdient. Die Ausschöpfung dieser und anderer attraktiver und keineswegs unrealistischer Visionen stößt auf hohe Hürden, wobei eine der besonders kritischen in der Isolierung bestimmter Vertreter, abgesehen von C_{60} und C_{70} , in makroskopischen Mengen zu sehen ist.

Prof. Dr. Martin Jansen
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Postfach 800 0665 · D-70506 Stuttgart